

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. November 2001 (08.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/84657 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:

H01M 8/00

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **UNIVERSITÄT STUTTGART** [DE/DE]; Keplerstrasse 7, 70174 Stuttgart (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE01/01624

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **KERRES, Jochen** [DE/DE]; Werner Voss Weg 12, 70619 Stuttgart (DE).

(22) Internationales Anmelde datum:

27. April 2001 (27.04.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

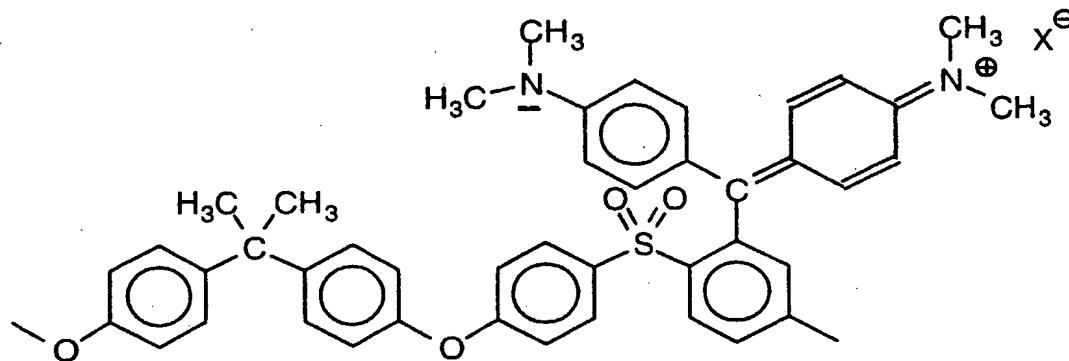
100 21 106.2

2. Mai 2000 (02.05.2000) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMER MEMBRANES

(54) Bezeichnung: POLYMERE MEMBRANEN



Polymer 1

A2
WO 01/84657

(57) Abstract: The invention relates to novel organic/inorganic hybrid membranes which have the following composition: a polymer acid containing $-SO_3H^-$, $-PO_3H_2^-$, $-COOH$ - or $B(OH)_2$ groups; a polymer base (optional), which contains primary, secondary or tertiary amino groups, pyridine groups, imidazole, benzimidazole, triazole, benzotriazole-pyrazole or benzopyrazole groups, either in the side chain or the main chain; an additional polymer base (optional) containing the aforementioned base groups; an elemental oxide, or metal oxide or metal hydroxide, which has been obtained by the hydrolysis and/or sol-gel reaction of one elemental organic and/or organometallic compound during the membrane forming process and/or by a re-treatment of the membrane in aqueous acidic, alkaline or neutral electrolytes. The invention also relates to methods for producing said membranes and to the various uses for membranes of this type.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue organisch/anorganische-Hybrid-Membranen, die zusammengesetzt sind aus einer polymeren Säure mit $-SO_3H^-$, $-PO_3H_2^-$, $-COOH$ - oder $B(OH)_2$ -Gruppen (optional) einer polymeren Base, die primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Pyridingruppen, Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol-, Benzotriazol-Pyrazol- oder Benzopyrazolgruppen entweder in der Seitenkette oder in der Hauptkette enthält (optional) einer weiteren polymeren Base mit den o.g. basischen Gruppen einem Element- oder Metall-oxid- oder -Hydroxid, das erhalten wurde durch die Hydrolyse

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

und/oder Sol-Gel-Reaktion einer element- und/oder metallorganischen Verbindung während des Membranbildungsprozesses und/oder durch eine Nachbehandlung der Membran in wässrigen sauren, alkalischen oder neutralen Elektrolyten. Gegenstand dieser Erfindung sind außerdem Verfahren zur Herstellung dieser Membranen und verschiedene Anwendungsmöglichkeiten dieser Membranen.

5

Polymere Membranen

Die Erfindung betrifft neue organisch/anorganische-Hybrid-Membranen, die zusammengesetzt sind aus:

- 10 • einer polymeren Säure mit -SO₃H-, -PO₃H₂-, -COOH- oder B(OH)₂-Gruppen
• (optional) einer polymeren Base, die primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Pyridingruppen, Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol-, Benzotriazol-Pyrazol- oder Benzpyrazolgruppen entweder in der Seitenkette oder in der Hauptkette enthält.
• (optional) einer weiteren polymeren Base mit den o. g. basischen Gruppen
15 • einem Element- oder Metall-oxid- oder -Hydroxid, das erhalten wurde durch die Hydrolyse und/oder Sol-Gel-Reaktion einer element- und/oder metallorganischen Verbindung während des Membranbildungsprozesses und/oder durch eine Nachbehandlung der Membran in wässrigen sauren, alkalischen oder neutralen Elektrolyten.
- 20 Gegenstand dieser Erfindung sind außerdem Verfahren zur Herstellung dieser Membranen und verschiedene Anwendungsmöglichkeiten dieser Membranen.

Der Stand der Technik bei Ionomer/anorganischen Hybrid-Composites ist in dem Review von Mauritz dargelegt, der einer der Pioniere der Implementierung der Sol/Gel-Technik in Organopolymere, und insbesondere in Ionomere wie Nafion® ist (Organic-inorganic hybrid materials: perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides K. A. Mauritz Mat. Sci. Eng. C 6 (1998) 121-133). Kern des Verfahrens ist die Hydrolyse einer element- oder metallorganischen Verbindung in der Matrix eines ionisch funktionalisierten Organopolymers zu einem Element- oder Metalloxid- oder -
30 Hydroxidnetzwerk.

Weitere Beispiele für in der Literatur beschriebene Systeme sind:

- 35 (a) Nafion® wird in Wasser und Alkohol vorgequollen und dann in Tetraethoxysilan(TEOS)/Alkohol-Lösungen eingelegt. In den Sulfonsäure-Clustern der Nafion-Membran findet dann die durch die Sulfonsäure-Protonen katalysierte Sol-Gel-

Reaktion des TEOS zu wasserhaltigen SiO₂/OH-Netzwerken statt („Nanocomposite“)
(Microstructural evolution of a Silicon Oxide Phase in a Perfluorosulfonic Acid ionomer by
an In Situ Sol-Gel Reaction, K. A. Mauritz, I. D. Stefanithis, S. V. Davis, et al. J. Appl.
Polym. Sci. 55, 181-190 (1995).

- 5 (b) Nafion® wird in Wasser und Alkohol vorgequollen und dann in Zr(OBu)₄-Alkohol-
Lösungen eingelegt. In den Sulfonsäure-Clustern der Nafion-Membran findet dann die durch
die Sulfonsäure-Protonen katalysierte Sol-Gel-Hydrolysereaktion des Zr(OBu)₄ zu
wasserhaltigen ZrO₂-Netzwerken statt („Nanocomposite“) Asymmetric Nafion/(Zirconium
Oxide) Hybrid Membranes via In Situ Sol-Gel Chemistry, W. Apichatachutapan, R. B.
- 10 Moore, K. A. Mauritz, J. Appl. Polym. Sci. 62, 417-426 (1996).
(c) Nafion-Sulfonylfluorid-Precursormembranen werden in Perfluorohydrophenanthren
vorgequollen und in 3-Aminopropyltriethoxysilan eingelegt. Danach wird überschüssiges
Silan mit EtOH ausgewaschen. Es entstehen Hybride, bei denen durch Hydrolyse des Silans
und durch Reaktion des Silans mit den SO₂F-Gruppen partiell mit dem Polymer vernetzte
15 SiO₂-Netzwerke in der Membranmatrix entstehen (Chemical modification of a nafion
sulfonyl fluoride precursor via in situ sol-gel reactions, A. J. Greso, R. B. Moore, K. M.
Cable, W. L. Jarrett, K. A. Mauritz, Polymer 38, 1345-1356 (1997).
(d) Surlyn®-Ionomermembranen in der Zn²⁺-Form werden in 1-Propanol gequollen und
danach in H₂O/TEOS-Mischungen eingelegt. In der Membranmatrix findet dann die durch
20 die Sulfonsäure-Protonen katalysierte Sol-Gel-Hydrolysereaktion des TEOS zu
wasserhaltigen SiO₂/OH-Netzwerken statt („Nanocomposite“) (Surlyn®/[Silicon Oxide]
Hybrid Materials. 2. Physical Properties Characterization, D. A. Siuzdak, K. A. Mauritz, J.
Polym. Sci. Part B: Polymer Physics, 37, 143-154 (1999).
25 Nachteil der bekannten Systeme (a) bis (d) ist, dass die Sol-Gel-Reaktion in einer
vorgeformten Membran stattfindet und mithin der Gehalt des Polymer-Composit an durch
die Hydrolyse erzeugter anorganischer Polymerphase nicht nach Wunsch eingestellt werden
kann.
30 Auch Hybrid-Systeme aus nichtionischen Polymeren und Metall-bzw. Elementoxiden wurden
in der Literatur beschrieben:
(e) Composites aus Poly(n-Butylmethacrylat) und Titanoxid, hergestellt durch
Wasserdampf-Hydrolyse von Titanalkoxiden, die in alkoholischen Lösungen einer Poly(n-
35 Butylmethacrylat)-Polymerlösung hinzugefügt worden waren, in der Polymermatrix nach
Abdampfung des Lösungsmittels. (Novel Poly(n-Butyl Methacrylate)/Titanium Oxide Alloys

Produced by the Sol-Gel process for Titanium Alkoxides, K. A. Mauritz, C. K. Jones, J. Appl. Polym. Sci. 40, 1401-1420 (1990).

(f) Compositmembranen aus Polyetherimid und nano-dispergiertem Siliciumoxid, hergestellt durch Hydrolyse von TEOS in Lösungen von Polyetherimid Ultem® in NMP

- 5 durch Addition von 0.15 M HCl-Lösung. nach Hydrolyse wurden dichte oder Phaseninversionsmembranen aus dieser Polymerlösung hergestellt. Kompatibilisierung der anorganischen mit der organischen Phase konnte erzielt werden durch zusätzliche Addition von 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AS) (Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica, S. P. Nunes, K. V. Peinemann, K. Ohlrogge, A. Alpers, M. Keller, A. T. N. Pires, J.
- 10 Memb. Sci. 157 (1999) 219-226)

Diese Systeme weisen ähnliche Nachteile auf wie bereits vorher beschrieben.

Wie die Ausführungen zeigen, gibt bereits eine Reihe von rein organischen und auch mit anorganischen Zusätzen versehene protonenleitenden Membranen, allerdings weisen alle diese Systeme und Membranen mangelnde thermische und mechanische Stabilität auf, die besonders in Bereichen oberhalb einer Temperatur von 100 C zum Tragen kommt.

Somit ist es Aufgabe der Erfindung, neue Composites und Compositmembranen aus

- 20 Mischungen von Kationenaustauscherpolymeren und basischen Polymeren bereitzustellen, die zusätzlich eine anorganische Element/Metall-Oxid/Hydroxid-Phase enthalten, welche folgende Membraneigenschaften verbessert:

- 25 • mechanische Stabilität
• thermische Stabilität
• verbesserte Wasserhaltefähigkeit auch bei Temperaturen von über 100°C, was insbesondere für die Anwendung in Membranbrennstoffzellen im Temperaturbereich von >100°C wichtig ist.

- 30 Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung von Membranen gemäß Anspruch 1 gelöst.

Weiterhin trägt das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe bei.

Hierbei werden organische Vorstufen der Element/Metall-Oxid/Hydroxide in die

- 35 Polymerlösung eingebracht (Alkoxide/Ester, Acetylacetone etc).

Die Ausbildung der anorganischen Phase im Ionomer erfolgt nach der Membranbildung durch Hydrolyse in saurem, basischem und/oder neutralem wässrigem Milieu.

Es wurde überraschend festgestellt, daß, wenn man Ti-diacetylacetonaat-diisopropylat/Isopropanol in Lösungen der Salzform von sulfonierte Poly(etheretherketon) sPEEK und einem basischen Polymer (z. B. Polybenzimidazol PBI Celazol®) in NMP oder DMAc einbringt, das Ti-diacetylacetonaat-diisopropylat nicht in der Polymerlösung hydrolysiert, sondern bei der Abdampfung des Lösungsmittel in die Membranmatrix eingebaut wird. Es wurde überraschend festgestellt, daß man die organische Ti-Verbindung durch sukzessive Nachbehandlung der Membran in wässriger Lauge und/oder Wasser und/oder Säure zu nanodispers in der Membranmatrix verteiltem Titanoxid mittels Sol/Gel-Reaktion hydrolysiert kann. Das Titanoxid kann durch EDX in der Membranmatrix nachgewiesen werden.

Dabei wurden Gehalte an TiO_2 in der Membranmatrix von bis zu 35 Gew% erreicht.

Die erfindungsgemäße Composites bestehen aus:

- einer polymeren Säure mit $-SO_3H$ -, $-PO_3H_2$ -, $-COOH$ - oder $B(OH)_2$ -Gruppen, vorzugsweise mit einem Arylhauptkettenpolymer-Rückgrat
- (optional) einer oder zweier polymeren Basen, die primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Pyridingruppen, Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol-, Benzotriazol-Pyrazol- oder Benzpyrazolgruppen entweder in der Seitenkette oder in der Hauptkette enthält.
- einem Element- oder Metall-oxid- oder -Hydroxid, das erhalten wurde durch die Hydrolyse folgender Klassen von element- und/oder metallorganischen Verbindungen:
 - Metall/Element-Alkoxide/Ester von Ti, Zr, Sn, Si, B, Al
 - Metallacetylacetonate, z. B. $Ti(acac)_4$, $Zr(acac)_4$
 - Mischverbindungen aus Metall/Element-Alkoxiden und Metallacetylacetonaten, z. B. $Ti(acac)_2(OiPr)_2$ etc.
 - organischen Aminoverbindungen von Ti, Zr, Sn, Si, B, Al

und sind während des Membranbildungsprozesses und/oder durch eine Nachbehandlung der Membran in wässrigen sauren, alkalischen oder neutralen Elektrolyten herstellbar.

Durch die nanodispers in der Membranmatrix verteilte, erfindungsgemäß eingebrachte anorganische Phase wird das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Ionomer(blend)membranen nachhaltig verbessert.

35

Die erfindungsgemäßen neuen Anorganisch/Organisch-Hybrid-Säure-Base-Blendmembranen weisen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf:

- gute Protonenleitfähigkeit.
 - hervorragende thermische Stabilität.
 - hervorragende mechanische Stabilität.
- 5 • limitierte Quellung.

Insbesondere wird die Wasserhaltefähigkeiten der Membran insbesondere bei $T > 100^\circ\text{C}$ stark verbessert. Dieses wird durch das anorganische Oxid/Hydroxid erreicht, das in nanodisperser Verteilung der anorganischen Komponente in der Membran vorliegt. Durch Einmischung von 10 Oxidpulvern in Ionomermembranen, wie bereits in einigen Publikationen vorgeschlagen wurde (Comparison of Ethanol and Methanol Oxidation in a Liquid-Feed Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell at High Temperature A. S. Arico, P. Creti, P. L. Antonucci, V. Antonucci, Electrochim. Sol. St. Lett. 182) 66-68 (1998)), lässt sich keine so feine Verteilung der anorganischen Komponente in der Membranmatrix erreichen wie beim 15 erfindungsgemäßen Verfahren, bei dem die element/metallorganischen Verbindungen erst in der Membranmatrix zum Oxid hydrolysiert werden. Dadurch weisen die erfindungsgemäßen Membranen noch weitere Vorteile auf:

- erniedrigte Methanolpermeabilität
- Beitrag zur Protonenleitung, insbesondere bei $T > 100^\circ\text{C}$

20

Im folgenden soll die Erfindung durch einige Beispiele näher erläutert werden.

Herstellung der Ionomerblendmembran TJ-3

25

2 g sulfonierte Poly(etheretherketon Victrex® (Ionenaustauscherkapazität 1,364 meq SO₃H/g) werden in 10 g N-Methylpyrrolidon gelöst. Man fügt danach 1 g Triethylamin zur Lösung hinzu, um die Sulfonsäuregruppen des sPEEK zu neutralisieren. Danach fügt man zur Lösung 77 mg Poly(4-vinylpyridin) hinzu. Nach Auflösung addiert man zur Lösung 5,1 g 30 Titan(IV)-bis-(acetylacetonato)-diisopropylat, 75 Gew%ige Lösung in Isopropanol. Danach wird der Polymerlösungsfilm entgast und dann mit einer Rakel auf einer Glasplatte zu einem 800 µm dicken Film ausgezogen. In einem Membrantrockner wird das Lösungsmittel bei 100°C abgezogen. Nach der Filmtrocknung wird die Glasplatte mit dem Polymerfilm in eine Wanne mit H₂O eingelegt. Der Film löst sich von der Glasplatte ab. Der Film wird 24 h bei 35 70°C in 1N NaOH nachbehandelt, und dann 24 h bei 70°C in vollentsalztem Wasser. Danach wird der Film bei Raumtemperatur in vollentsalztem Wasser gelagert. Für die Bestimmung

der Protonenleitfähigkeit wird der Film in 0,5 N H₂SO₄ 24 h bei Raumtemperatur äquilibriert.

Charakterisierungsergebnisse:

5	Filmdicke [μm]:	100
	IEC [meq SO ₃ H/g]:	1,15
	Quellung [%]:	104
	Permselektivität (0,5 N/ 0,1 N NaCl) [%]:	78,35
	R _{sp} ^{H⁺} (0,5 N HCl) [Ω cm]:	6,4
10	R _{sp} ^{H⁺} (H ₂ O) [Ω cm]:	16,9
	R _{sp} ^{Na⁺} (0,5 N NaCl) [Ω cm]:	29,6

In Abb. 1 ist das EDX-Spektrum der TJ3-Membran gezeigt. Das Ti-Signal ist deutlich sichtbar.

15

Herstellung der Ionomerblendmembran JOA-2

3 g sulfonierte Poly(etheretherketon Victrex® (Ionenaustauscherkapazität 1,75 meq SO₃H/g) werden in 15 g N-Methylpyrrolidinon gelöst. Man fügt danach 0,5 g n-Propylamin zur Lösung hinzu, um die Sulfonsäuregruppen des sPEEK zu neutralisieren. Danach fügt man zur Lösung 0,15 g Polymer 1 (Abb. 2) hinzu. Danach fügt man zur Lösung 1,4 g 10,72 Gew%ige PBI Celazol® (Abb. 3)-Lösung hinzu. Danach addiert man zur Lösung 4,036 g Titan(IV)-bis-(acetylacetato)-diisopropylat, 75 Gew%ige Lösung in Isopropanol. Danach wird der Polymerlösungsfilm ent gast und dann mit einer Rakel auf einer Glasplatte zu einem 800 μm dicken Film ausgezogen. In einem Vakuumtrockenschrank werden die Lösungsmittel zuerst 1 h bei 75°C und 800 mbar und danach bei 120°C und zuerst 800, dann bis zu 50 mbar Druck abgezogen. Nach der Filmtrocknung wird die Glasplatte mit dem Polymerfilm in eine Wanne mit H₂O eingelegt. Der Film löst sich von der Glasplatte ab. Der Film wird 24 h bei 70°C in 1N NaOH nachbehandelt, und dann 24 h bei 70°C in vollentsalztem Wasser. Danach wird der Film bei Raumtemperatur in vollentsalztem Wasser gelagert. Für die Bestimmung der Protonenleitfähigkeit wird der Film in 0,5 N H₂SO₄ 24 h bei Raumtemperatur äquilibriert.

35 *Charakterisierungsergebnisse:*

Filmdicke [μm]:	100
IEC [meq SO ₃ H/g]:	0,97

Quellung [%]:	27,7
Permselektivität [%]:	94,9
$R_{sp}^{H^+}$ (0,5 N H ₂ SO ₄) [Ω cm]:	21,8
$R_{sp}^{H^+}$ (H ₂ O) [Ω cm]:	55,6
5 $R_{sp}^{Na^+}$ (0,5 N NaCl) [Ω cm]:	79

In Abb. 4 ist das EDX-Spektrum der JOA-2-Membran gezeigt. Das Ti-Signal ist deutlich sichtbar.

Ansprüche

1. Membranen bestehend aus mindestens einer polymeren Säure, dadurch gekennzeichnet, daß vor, während oder nach dem Membranbildungsprozess Salze, Metalloxide oder Metallhydroxide oder ihre organischen Vorstufen (Precursoren) in die Membran eingearbeitet werden.
5
2. Membranen nach Anspruch 1, bestehend aus mindestens einer polymeren Säure und mindestens einer polymeren Base dadurch gekennzeichnet, daß während oder nach dem Membranbildungsprozess Salze, Metalloxide oder Metallhydroxide die Membran eingearbeitet werden.
10
3. Membranen nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die polymere Säure ein Arylhauptkettenpolymer ist und SO₃H-, PO₃H₂-, COOH oder B(OH)₂ oder deren Salze als saure Gruppen aufweist und ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyethersulfone, Polysulfone, Polyphenylsulfone, Polyetherethersulfone, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyphenylenether, Polydiphenylphenylenether, Polyphenylensulfide oder ein Copolymer ist, das mindestens eine dieser Komponenten enthält.
15
4. Membranen nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß die polymeren Basen primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Pyridingruppen, Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol-, Benzotriazol-Pyrazol- oder Benzpyrazolgruppen entweder in der Seitenkette oder in der Hauptkette enthalten.
20
5. Membranen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Salz, Element- oder Metalloxid oder Metallhydroxid enthalten, das erhalten wurde durch eine vor, während oder nach der Membranbildung erfolgte Hydrolyse und/oder Sol-Gel-Reaktion und ausgewählt ist aus:
25
Metall/Element-Alkoxiden/Ester von Ti, Zr, Sn, Si, B, Al
Metallacetylacetonate, z. B. Ti(acac)₄, Zr(acac)₄
Mischverbindungen aus Metall/Element-Alkoxiden und
Metallacetylacetonaten, z. B. Ti(acac)₂(O*i*Pr)₂ etc.
organischen Aminoverbindungen von Ti, Zr, Sn, Si, B, Al
30
6. Membranen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie noch zusätzlich kovalent vernetzt sind.
35

7. Membranen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranen mit Phosphorsäure nachbehandelt werden, um in der Membranmatrix aus den Metalloxiden und/oder -hydroxiden und/oder -oxidhydroxiden Metall- oder Elementphosphate oder -hydrogenphosphate oder -dihydrogenphosphate zu generieren, die zur Protonenleitfähigkeit beitragen.
8. Verfahren zur Herstellung von Membranen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß man folgende Komponenten in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidinon (NMP), N,N-Dimethylacetamid (DMAc), N,N-Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Sulfolan zusammenmischt: eine polymere Säure mit SO_3X_- , PO_3X_2^- , COOX oder B(OX)_2 ($\text{X}=\text{H}$, ein- oder zwei- oder drei- oder vierwertiges Metallkation), mindestens eine polymere Base, die primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Pyridingruppen, Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol-, Benzotriazol-Pyrazol- oder Benzpyrazolgruppen entweder in der Seitenkette oder in der Hauptkette tragen und mindestens metall- oder elementorganische Verbindungen gemäß der Verbindungen aus Anspruch 4.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man aus der Polymerlösung aus Anspruch 7 dünne Filme auf einer Unterlage (Glas- oder Metallplatte, Gewebe, Vlies, poröse (Polymer)membran) zieht, das Lösungsmittel bei Temperaturen von 80 bis 150°C bei Normaldruck oder im Vakuum abdampft, und den gebildeten dünnen Film folgendermaßen nachbehandelt, wobei die Reihenfolge der Nachbehandlungsschritte variieren und auch ggf. die Schritte (1) und/oder (2) und/oder (3) weggelassen werden können:
 - (1) in Wasser bei T=50 bis 100°C
 - (2) in 1 bis 100%iger Mineralsäure (Halogenwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure) bei T=50 bis 100°C
 - (3) in 1 bis 50%iger wässriger Lauge (z. B. Ammoniaklösung, Aminlösung, Natronlauge, Kalilauge, Natriumcarbonatlösung, Calciumhydroxidlösung, Bariumhydroxidlösung) oder in einem wasserfreien flüssigen Amin oder Gemisch verschiedener Amine.
 - (4) in Wasser bei T=50 bis 100°C.
10. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 zur Gewinnung von Energie auf elektrochemischem Weg.

11. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 als Bestandteil von Membranbrennstoffzellen (H₂- oder Direktmethanol-Brennstoffzellen) bei Temperaturen von 0 bis 180°C.

5 12. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 in elektrochemischen Zellen.

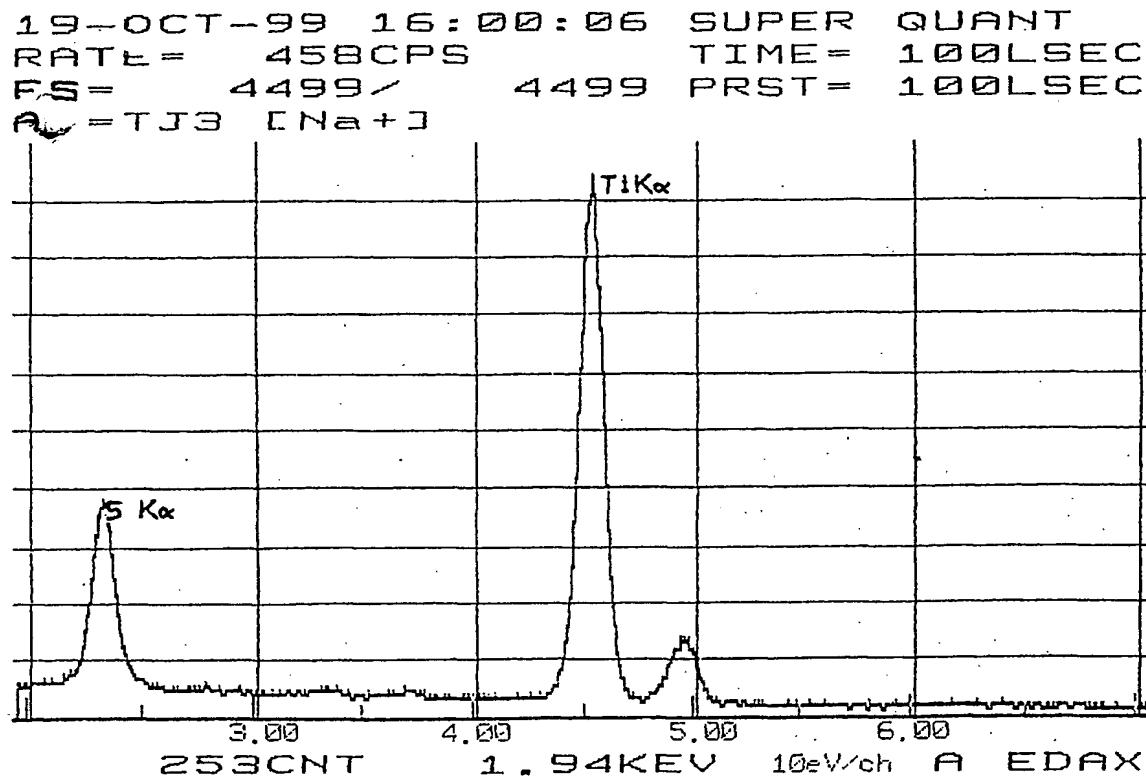
13. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 in sekundären Batterien

14. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 in Elektrolysezellen.

10

15. Verwendung der Membranen nach Anspruch 1 in Membrantrennprozessen wie Gastrennung, Pervaporation, Perstraktion, Umkehrosmose, Elektrodialyse, und Diffusionsdialyse.

Zeichnungen



5 Abb. 1: EDX-Spektrum der TJ3-Membran

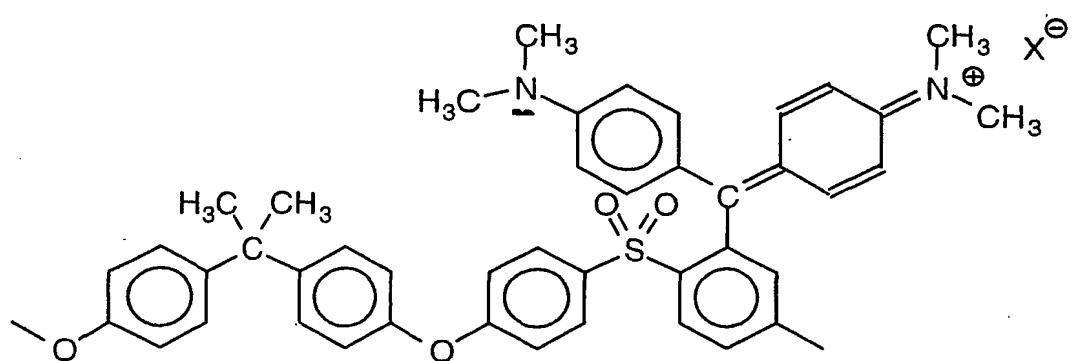


Abb. 2: Polymer 1

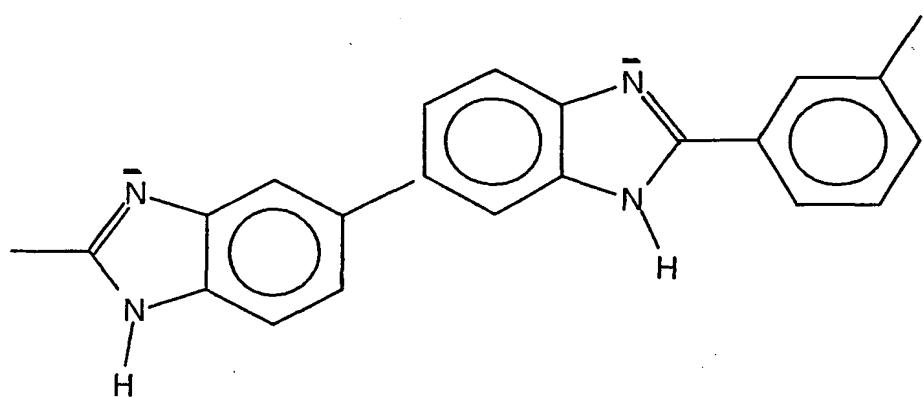


Abb. 3: PBI Celazol®

26-OCT-99 15:36:49 SUPER QUANT
RATE = 601CPS TIME = 100LSEC
FS = 3928/ 3928 PRST = 100LSEC
A = JOA2

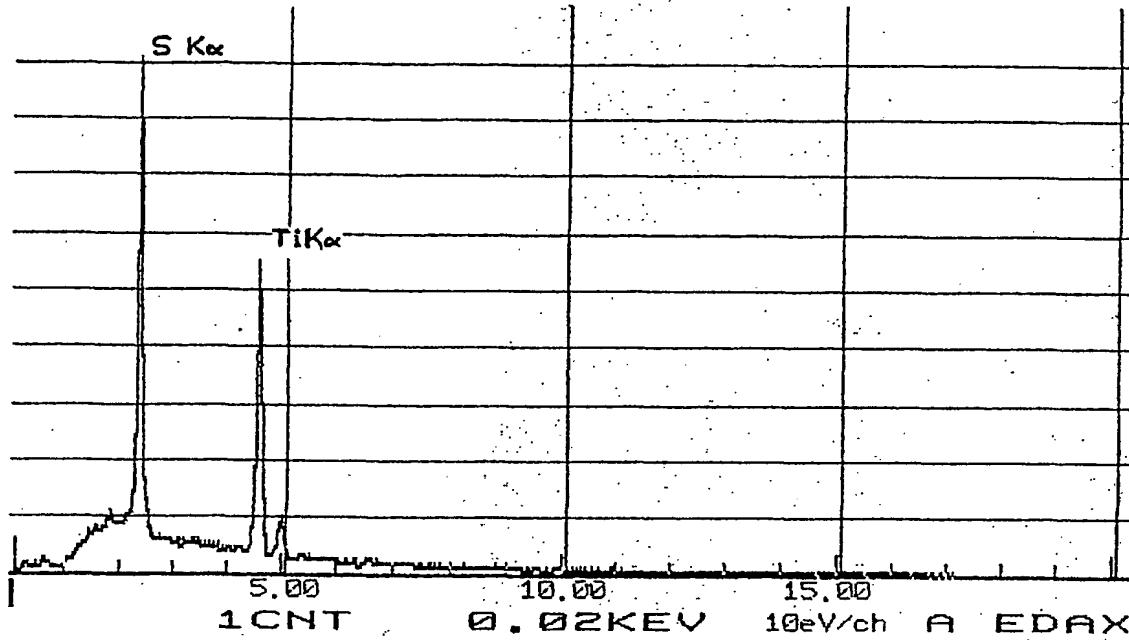


Abb. 4: EDX-Spektrum der JOA-2-Membran

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. November 2001 (08.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/84657 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 5/22.
B01D 71/00, H01M 8/10, 10/40, C25B 9/00, C08G 83/00,
H01B 1/12

(30) Angaben zur Priorität:
100 21 106.2 2. Mai 2000 (02.05.2000) DE

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE01/01624

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UNIVERSITÄT STUTTGART (DE/DE); Institut für Chemische Verfahrenstechnik, Böblinger Strasse 72, 70199 Stuttgart (DE).

(22) Internationales Anmeldeatum:

27. April 2001 (27.04.2001)

(72) Erfinder: und

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KERRES, Jochen (DE/DE); Werner Voss Weg 12, 70619 Stuttgart (DE).

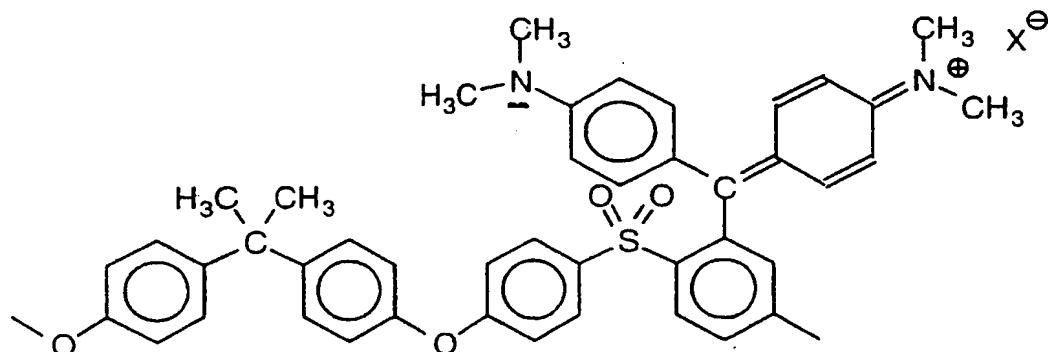
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(74) Anwalt: HÄRING, Thomas; Feigenweg 15, 70619 Stuttgart (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYMER MEMBRANES

(54) Bezeichnung: POLYMERE MEMBRANEN



Polymer 1

(57) Abstract: The invention relates to novel organic/inorganic hybrid membranes which have the following composition: a polymer acid containing -SO₃H-, -PO₃H₂-, -COOH- or B(OH)₂ groups; a polymer base (optional), which contains primary, secondary or tertiary amino groups, pyridine groups, imidazole, benzimidazole, triazole, benzotriazole-pyrazole or benzopyrazole groups, either in the side chain or the main chain; an additional polymer base (optional) containing the aforementioned base groups; an elemental oxide, or metal oxide or metal hydroxide, which has been obtained by the hydrolysis and/or sol-gel reaction of one elemental organic and/or organometallic compound during the membrane forming process and/or by a re-treatment of the membrane in aqueous acidic, alkaline or neutral electrolytes. The invention also relates to methods for producing said membranes and to the various uses for membranes of this type.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue organisch/anorganische-Hybrid-Membranen, die zusammengesetzt sind aus einer polymeren Säure mit -SO₃H-, -PO₃H₂-, -COOH- oder B(OH)₂-Gruppen (optional) einer polymeren Base, die primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, Pyridingruppen, Imidazol-, Benzimidazol-, Triazol-, Benzotriazol-Pyrazol- oder Benzopyrazolgruppen entweder in der Seitenkette oder in der Hauptkette enthält (optional) einer weiteren polymeren Base mit den o.g. basischen Gruppen einem Element- oder Metall-oxid- oder -Hydroxid, das erhalten wurde durch die Hydrolyse und/oder Sol-Gel-Reaktion einer

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/84657 A3



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:**

6. Juni 2002

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

element- und/oder metallorganischen Verbindung während des Membranbildungsprozesses und/oder durch eine Nachbehandlung der Membran in wässrigen sauren, alkalischen oder neutralen Elektrolyten. Gegenstand dieser Erfindung sind außerdem Verfahren zur Herstellung dieser Membranen und verschiedene Anwendungsmöglichkeiten dieser Membranen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/DE 01/01624

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7	C08J5/22	B01D71/00	H01M8/10	H01M10/40	C25B9/00
	C08G83/00	H01B1/12			

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J H01M C25B C08G H01B B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BONNET B ET AL: "HYBRID ORGANIC-INORGANIC MEMBRANES FOR A MEDIUM TEMPERATURE FUEL CELL" JOURNAL OF NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS, SN, MONTREAL, CA, vol. 3, no. 2, 2000, pages 87-92, XP000997606 ISSN: 1480-2422 the whole document --- EP 0 191 209 A (UOP INC) 20 August 1986 (1986-08-20) page 2, line 21 - line 25 page 4, line 1 - line 19 page 5, line 5 - line 28 page 8, line 9 - line 13 page 12, line 1 - line 22 --- -/-/	1,3,5,8, 10-12
X		1,3,5,15

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 November 2001

Date of mailing of the International search report

28/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/DE 01/01624

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 199 43 244 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 15 March 2001 (2001-03-15) column 1, line 38 - line 51 column 1, line 64 -column 2, line 29 column 2, line 66 -column 3, line 9 ----	1, 3, 5, 10, 11
X	KENNETH A. MAURITZ: "organic-inorganic hybrid materials : perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING C, vol. 6, 1998, pages 121-133, XP002183238 cited in the application the whole document ----	1, 3, 5, 10, 11
X	L. DEPRE AND ALL: "Organic-inorganic hybrid protonic polymeric electrolytes grafted by sulfonic acid /sulfonamide moieties" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, vol. 575, 5 April 1999 (1999-04-05), page 253-258 XP001039983 the whole document ----	1, 3, 5, 10, 12
X	P. STAITI AND AL: "Preparation and proton conductivity of composite membranes of Nafion 1100 and titanium sulfophenylphosphonate" NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS III, EXTENDED ABSTRACTS OF THE THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS, 4 - 8 July 1999, page 224 XP002183239 the whole document ----	1, 3, 5, 10, 11
A	NUNES S P ET AL: "Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 157, no. 2, 7 May 1999 (1999-05-07), pages 219-226, XP004222947 ISSN: 0376-7388 cited in the application the whole document -----	1, 3, 5, 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/DE 01/01624

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0191209	A	20-08-1986	EP AT DE	0191209 A1 40297 T 3567809 D1		20-08-1986 15-02-1989 02-03-1989
DE 19943244	A	15-03-2001	DE WO	19943244 A1 0120700 A2		15-03-2001 22-03-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 01/01624

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7	C08J5/22	B01D71/00	H01M8/10	H01M10/40	C25B9/00
	C08G83/00		H01B1/12		

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J H01M C25B C08G H01B B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BONNET B ET AL: "HYBRID ORGANIC-INORGANIC MEMBRANES FOR A MEDIUM TEMPERATURE FUEL CELL" JOURNAL OF NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS, SN, MONTREAL, CA, Bd. 3, Nr. 2, 2000, Seiten 87-92, XP000997606 ISSN: 1480-2422 das ganze Dokument --- EP 0 191 209 A (UOP INC) 20. August 1986 (1986-08-20) Seite 2, Zeile 21 - Zeile 25 Seite 4, Zeile 1 - Zeile 19 Seite 5, Zeile 5 - Zeile 28 Seite 8, Zeile 9 - Zeile 13 Seite 12, Zeile 1 - Zeile 22 --- -/-/	1,3,5,8, 10-12
X		1,3,5,15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiteilhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. November 2001	28/11/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Gamez, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/01624

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE 199 43 244 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 15. März 2001 (2001-03-15) Spalte 1, Zeile 38 – Zeile 51 Spalte 1, Zeile 64 – Spalte 2, Zeile 29 Spalte 2, Zeile 66 – Spalte 3, Zeile 9 ---	1, 3, 5, 10, 11
X	KENNETH A. MAURITZ: "organic-inorganic hybrid materials : perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING C, Bd. 6, 1998, Seiten 121-133, XP002183238 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1, 3, 5, 10, 11
X	L. DEPRE AND ALL: "Organic-inorganic hybrid protonic polymeric electrolytes grafted by sulfonic acid /sulfonamide moieties" MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, Bd. 575, 5. April 1999 (1999-04-05), Seite 253-258 XP001039983 das ganze Dokument ---	1, 3, 5, 10, 12
X	P. STAITI AND AL: "Preparation and proton conductivity of composite membranes of Nafion 1100 and titanium sulfophenylphosphonate" NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS III, EXTENDED ABSTRACTS OF THE THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS, 4. – 8. Juli 1999, Seite 224 XP002183239 das ganze Dokument ---	1, 3, 5, 10, 11
A	NUNES S P ET AL: "Membranes of poly(ether imide) and nanodispersed silica" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, Bd. 157, Nr. 2, 7. Mai 1999 (1999-05-07), Seiten 219-226, XP004222947 ISSN: 0376-7388 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1, 3, 5, 15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/01624

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0191209	A	20-08-1986	EP	0191209 A1		20-08-1986
			AT	40297 T		15-02-1989
			DE	3567809 D1		02-03-1989

DE 19943244	A	15-03-2001	DE	19943244 A1		15-03-2001
			WO	0120700 A2		22-03-2001